

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Juergen DECKER, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP99/08265

INTERNATIONAL FILING DATE: 29 October 1999

FOR: MODIFIED CATIONIC POLYMERS, THEIR PREPARATION AND THEIR USE IN  
PAPERMAKING

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**  
**AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

| <u>COUNTRY</u> | <u>APPLICATION NO.</u> | <u>DAY/MONTH/YEAR</u> |
|----------------|------------------------|-----------------------|
| GERMANY        | 198 50 817.4           | 04 November 1998      |

A certified copy of the corresponding Convention application(s) was submitted to the International Bureau in PCT Application No. **PCT/EP99/08265**. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423



**22850**

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 07 DEC 1999

WIPO PCT

EP 99 / 8265

## Bescheinigung

Die BASF Aktiengesellschaft in Ludwigshafen/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Modifizierte kationische Polymere, Verfahren zu ihrer Herstellung  
und ihre Verwendung bei der Papierherstellung"

am 4. November 1998 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole C 08 G und D 21 H der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 27. Oktober 1999

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

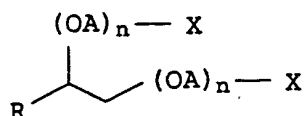
Aktenzeichen: 198 50 817.4



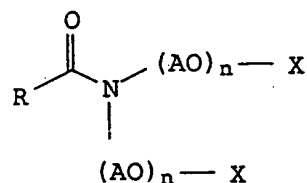
## Patentansprüche

1. Modifizierte kationische Polymere, dadurch gekennzeichnet,  
 5 daß sie erhältlich sind durch Umsetzung von
- (a) wasserlöslichen, NH-Gruppen enthaltenden polymeren Verbindungen mit
- 10 (b) gegenüber NH-Gruppen mindestens bifunktionellen Verbindungen, die wenigstens einen mindestens 8 C-Atome aufweisenden Alkyl- oder Alkenylrest und als funktionelle Gruppe eine Halogenhydrin-, Epoxid-, Carboxyl-, Chloroformiat- oder Isocyanatgruppe oder ein Halogenatom enthalten.
- 15 2. Modifizierte kationische Polymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die NH-Gruppen enthaltenden Verbindungen
- 20 (a) ausgewählt sind aus der Gruppe der Polyalkylenpolyamine, Polyamidoamine, mit Ethylenimin gepfropften Polyamidoamine und Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren.
3. Modifizierte kationische Polymere nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die NH-Gruppen enthaltenden
- 25 Verbindungen (a) Molmassen von mindestens 1000 g/mol haben.
4. Modifizierte kationische Polymere nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man
- 30 (a) Polyethylenimine, Polyamidoamine, mit Ethylenimin gepfropfte Polyamidoamine, Vinylamineinheiten enthaltende Polymerisate oder deren Mischungen mit
- (b) mindestens einer Verbindung der Formel

35



oder



40

(IV)

(V)

45

2

umsetzt, in der R = C<sub>8</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkyl oder Alkenylrest, A = C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylengruppe, n = 0 - 50 und X = Halogenhydrin-, Epoxid-, Carboxyl-, Chloroformiat- oder Isocyanatgruppe oder ein Halogenatom bedeuten.

5

5. Verfahren zur Herstellung der modifizierten kationischen Polymeren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man

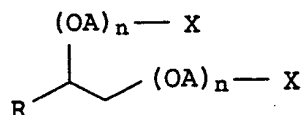
- 10 (a) wasserlösliche, NH-Gruppen enthaltenden polymeren Verbindungen mit
- (b) gegenüber NH-Gruppen mindestens bifunktionellen Verbindungen, die wenigstens einen mindestens 8 C-Atome aufweisenden Alkyl- oder Alkenylrest und als funktionelle Gruppe eine Halogenhydrin-, Epoxid-, Carboxyl-, Chloroformiat- oder Isocyanatgruppe oder ein Halogenatom haben.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung der Verbindungen (a) und (b) in wäßriger Lösung bei Temperaturen von 20 bis 100°C unter Bildung wäßriger Lösungen oder Dispersionen durchführt.

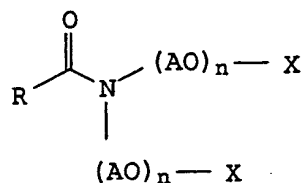
7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß man

- a) NH-Gruppen enthaltende Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe der Polyalkylenpolyamine, Polyamidoamine, mit Ethylenimin gepfropften Polyamidoamine und Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren mit

- (b) mindestens einer Verbindung der Formel



oder



(IV)

(V)

umsetzt, in der R = C<sub>8</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkyl oder Alkenylrest, A = C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylengruppe, n = 0 - 50 und X = Halogenhydrin-, Epoxid-, Carboxyl-, Chloroformiat- oder Isocyanatgruppe oder ein Halogenatom bedeuten.

3

8. Verwendung der kationisch modifizierten Polymeren nach den Ansprüchen 1 bis 4 als Fixiermittel für Störstoffe enthaltende Papierstoffe bei der Papierherstellung.
- 

5

---

10

15

20

25

30

35

40

45

Modifizierte kationische Polymere, Verfahren zu ihrer Herstellung  
und ihre Verwendung bei der Papierherstellung

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft modifizierte kationische Polymere, die durch Umsetzung von wasserlöslichen NH-Gruppen enthaltenden polymeren Verbindungen mit Vernetzern erhältlich sind, Verfahren zu  
10 ihrer Herstellung und ihre Verwendung bei der Papierherstellung.

Aus der EP-A-0438707 ist ein Verfahren zur Herstellung von Papier, Pappe und Karton durch Entwässern eines Störstoffe enthaltenden Papierstoffs in Gegenwart von hydrolysierten Homo- und/  
15 oder Copolymerisaten des N-Vinylformamids mit einem Hydrolysegrad von mindestens 60 % und kationischen Retentionsmitteln bekannt.

Um die Ablagerung von Pitch bei der Herstellung von Papier zu inhibieren, setzt man gemäß dem Verfahren der EP-A-0649941 dem  
20 Papierstoff ein wasserlösliches Polymer zu, das mindestens 5 Mol-% eines N-Alkyl-N-vinylcarbonsäureamids, N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid oder partiell hydrolysierte N-Alkyl-N-vinylcarbonsäureamide enthält.

25 Aus der US-A-5536370 sind Kondensationsprodukte aus Polyalkylenpolyaminen bekannt, die durch teilweise Amidierung von Polyalkylenpolyaminen und anschließende Kondensation der teilweise amidierten Polyalkylenpolyamine mit mindestens bifunktionellen Vernetzern zu vernetzten Polyalkylenpolyaminen umgesetzt werden.  
30 Diese Produkte werden bei der Papierherstellung als Fixiermittel für lösliche Störstoffe verwendet.

Aus der nicht vorveröffentlichten DE-A-19719059.6 sind Umsetzungsprodukte von Aminogruppen enthaltenden Polymeren mit  
35 Reaktivleimungsmitteln, insbesondere Alkyldiketenen, bekannt. Die Umsetzungsprodukte werden als Fixiermittel für wasserlösliche und für wasserunlösliche Störstoffe bei der Herstellung von Papier, Pappe und Karton aus Störstoffe enthaltenden Papierstoffen verwendet.

40

Aus der US-A-5324787 sind modifizierte Vinylamineinheiten enthaltende Polymerisate bekannt, die durch Umsetzung von Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisaten mit gesättigten aliphatischen oder aromatischen Glycidylethern erhältlich sind. Die Um  
45 setzungsprodukte werden als Flockungsmittel sowie zur Erhöhung der Retention von Feinstoffen bei der Papierherstellung verwendet. Die zur Modifizierung eingesetzten aliphatischen

Glycidylether enthalten 1 bis 18, vorzugsweise 4 bis 12 Kohlenstoffatome in der Alkylgruppe. Bevorzugt ist der Einsatz von Butylglycidylether als Modifizierungsmittel.

5 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Polymere zur Verfügung zu stellen, die bei der Papierherstellung als Fixiermittel wirksam sind.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit modifizierten kationischen Polymeren, die erhältlich sind durch Umsetzung von

- (a) wasserlöslichen, NH-Gruppen enthaltenden polymeren Verbindungen mit
- 15 (b) gegenüber NH-Gruppen mindestens bifunktionellen Verbindungen, die wenigstens einen mindestens 8 C-Atome aufweisenden Alkyl- oder Alkenylrest und als funktionelle Gruppe eine Halogenhydrin-, Epoxid-, Carboxyl-, Chloroformiat- oder Isocyanatgruppe oder ein Halogenatom enthalten.
- 20 Gegenstand der Erfindung ist außerdem ein Verfahren zur Herstellung der modifizierten kationischen Polymeren durch Umsetzung von
- (a) wasserlöslichen, NH-Gruppen enthaltenden polymeren Verbindungen mit
- 25 (b) gegenüber NH-Gruppen mindestens bifunktionellen Verbindungen, die wenigstens einen mindestens 8 C-Atome aufweisenden Alkyl- oder Alkenylrest und als funktionelle Gruppe eine Halogenhydrin-, Epoxid-, Carboxyl-, Chloroformiat- oder Isocyanatgruppe oder eine Halogenatom haben.
- 30

Bei den Verbindungen der Gruppe (a) handelt es sich im Wesentlichen um wasserlösliche Amino- und/oder Ammoniumgruppen enthaltende Polymere. Ein Beispiel für solche Polymere sind Polyalkylenpolyamine wie Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin, 3-(2-Aminoethyl)aminopropylamin, 2-(Diethylamino)ethylamin, 3-(Dimethylamino)propylamin, Dimethyldipropylentriamin, 4-Aminoethyloctan-1,8-diamin,

35 3-(Diethylamino)propylamin, N,N-Diethyl-1,4-pentandiamin, Dipropylentriamin, Bis(hexamethylen)triamin, N,N-Bis(amino-propyl)methylamin, N,N-Bis(aminopropyl)ethylamin, N,N-Bis(aminopropyl)hexylamin, N,N-Bis(aminopropyl)octylamin, N,N-Dimethyldipropylentriamin, N,N-Bis(3-dimethylaminopropyl)amin, N-(Amino-

45 ethyl)butylendiamin, N-(Aminopropyl)butylendiamin, Bis(amino-propyl)butylendiamin und Polyethylenimine. Bevorzugt eingesetzte Polyalkylenpolyamine sind Polyethylenimine, die beispielsweise

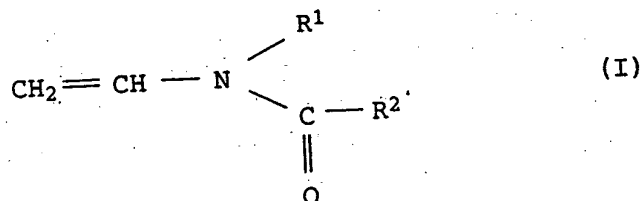
durch Polymerisieren von Ethylenimin in wäßriger Lösung in Gegenwart von Säure abspaltenden Verbindungen, Säuren oder Lewis-Säuren hergestellt werden. Die Polyethylenimine haben beispielsweise Molmassen von 1.000 bis 5.000.000 g/mol. Besonders bevorzugt werden 5 den Polyethylenimine mit mittleren Molmassen von 5.000 bis 800.000 g/mol.

- Weitere geeignete wasserlösliche, NH-Gruppen enthaltende polymere Verbindungen sind Polyamidoamine, die beispielsweise durch
- 10 Kondensieren von Dicarbonsäuren mit Polyaminen erhältlich sind. Geeignete Polyamidoamine erhält man beispielsweise dadurch, daß man Dicarbonsäuren mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen mit Polyethylenimin (mittlere Molmassen von 300 bis 1000 g/mol) oder mit Polyalkylenpolyaminen umsetzt, die 3 bis 10 basische Stickstoffatome im Molekül enthalten. Geeignete Dicarbonsäuren sind beispielsweise Bernsteinsäure, Maleinsäure, Adipinsäure, Glutarsäure, Korksäure, Sebacinsäure oder Terephthalsäure. Bei der Herstellung der Polyamidoamine kann man auch Mischungen von Dicarbonsäuren einsetzen, ebenso Mischungen aus mehreren Polyalkylenpolyaminen. Geeignete Polyalkylenpolyamine sind beispielsweise Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Dipropylentriamin, Tripropylentetramin, Dihexamethylentriamin, Aminopropylethyldiamin und Bis-aminopropylethyldiamin. Die Dicarbonsäuren und Polyalkylenpolyamine werden zur Herstellung
  - 25 der Polyamidoamine auf höhere Temperaturen erhitzt, z.B. auf Temperaturen in dem Bereich von 120 bis 220, vorzugsweise 130 bis 180°C. Das bei der Kondensation entstehende Wasser wird aus dem System entfernt. Bei der Kondensation kann man gegebenenfalls zusätzlich noch Lactone oder Lactame von Carbonsäuren mit 4 bis 8
  - 30 C-Atomen einsetzen. Pro Mol einer Dicarbonsäure verwendet man beispielsweise 0,8 bis 1,4 Mol eines Polyalkylenpolyamins. Die gewichtsmittleren Molekulargewichte der Polyamidoamine betragen vorzugsweise mindestens 1000 g/mol.
  - 35 Weitere Aminogruppen enthaltende Polymere sind mit Ethylenimin gepfropfte Polyamidoamine. Sie sind aus den oben beschriebenen Polyamidoaminen durch Umsetzung mit Ethylenimin in Gegenwart von Säuren wie Schwefelsäure oder Lewis-Säuren z.B. Bortrifluorid-etheraten bei Temperaturen von beispielsweise 80 bis 100°C erhältlich.
  - 40 lich. Pro 100 Gewichtsteile eines Polyamidoamins pfropft man beispielsweise 1 bis 100 Gewichtsteile Ethylenimin auf. Vorzugsweise setzt man unvernetztes, gegebenenfalls mit Ethylenimin gepfropfte Polyamidoamine ein. Verbindungen dieser Art werden beispielsweise in der DE-B-24 34 816 beschrieben.



Als kationische Polymere der Gruppe (a) kommen auch Polyallylamine in Betracht. Polymerisate dieser Art werden erhalten durch Homopolymerisation von Allylamin, vorzugsweise in mit Säuren neutralisierter oder in quaternisierter Form oder durch Copolymerisation von Allylamin mit anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, wie sie im Folgenden als Comonomere für N-Vinylcarbonsäureamiden beschrieben sind.

Weitere wasserlösliche, NH-Gruppen enthaltende polymere Verbindungen der Gruppe (a) sind Vinylamineinheiten enthaltende Polymerisate. Zu ihrer Herstellung geht man beispielsweise von offenkettigen N-Vinylcarbonsäureamiden der Formel



20 aus, in der  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff und  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_6$ -Alkyl stehen. Geeignete Monomere sind beispielsweise N-Vinylformamid ( $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{H}$  in Formel I) N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylacetamid, 25 N-Vinyl-N-ethylacetamid, N-Vinyl-N-methylpropionamid und N-Vinylpropionamid. Zur Herstellung der Polymerisate können die genannten Monomeren entweder allein, in Mischung untereinander oder zusammen mit anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren polymerisiert werden. Vorzugsweise geht man von Homo- oder 30 Copolymerisaten des N-Vinylformamids aus. Vinylamineinheiten enthaltende Polymerisate sind beispielsweise aus US-A-4 421 602, EP-A-0 216 387 und EP-A-0 251 182 bekannt. Sie werden durch Hydrolyse von Polymerisaten, die die Monomeren der Formel I einpolymerisiert enthalten, mit Säuren, Basen oder Enzymen erhalten.

35 Als monoethylenisch ungesättigte Monomere, die mit den N-Vinylcarbonsäureamiden copolymerisiert werden, sind beispielsweise Vinylester von gesättigten Carbonsäuren von 1 bis 6 Kohlenstoffatomen wie Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat und Vinylbutyrat und Vinylether wie  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_6$ -Alkylvinylether, z.B. 40 Methyl- oder Ethylvinylether. Weitere geeignete Comonomere sind ethylenisch ungesättigte  $\text{C}_3$ - bis  $\text{C}_6$ -Carbonsäuren, beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Crotonsäure, Itaconsäure und Vinylestersäure sowie deren Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze, Ester, Amide und Nitrile der genannten Carbonsäuren, 45 beispielsweise Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat und Ethylmethacrylat. Weitere geeignete Carbonsäureester leiten sich

von Glykolen oder bzw. Polyalkylenglykolen ab, wobei jeweils nur eine OH-Gruppe verestert ist, z.B. Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxybutylmethacrylat sowie Acryl-

5 säuremonoester von Polyalkylenglykolen einer Molmasse von 500 bis 10000. Weitere geeignete Comonomere sind Ester von ethylenisch

ungesättigten Carbonsäuren mit Aminoalkoholen wie beispielsweise Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat,

10 Diethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminopropylacrylat, Dimethylaminopropylmethacrylat, Diethylaminopropylacrylat, Dimethylaminobutylacrylat und Diethylaminobutyl-

15 acrylat. Die basischen Acrylate können in Form der freien Basen, der Salze mit Mineralsäuren wie Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure, der Salze mit organischen Säuren wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure oder der Sulfonsäuren oder in quater-

nierter Form eingesetzt werden. Geeignete Quaternierungsmittel sind beispielsweise Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Methylchlorid, Ethylchlorid oder Benzylchlorid.

20 Weitere geeignete Comonomere sind Amide ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren wie Acrylamid, Methacrylamid sowie N-Alkylmono- und Diamide von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit Alkyl-

resten von 1 bis 6 C-Atomen, z.B. N-Methylacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-Methylmethacrylamid, N-Ethylacrylamid, N-Pro-

25 pylacrylamid und tert. Butylacrylamid sowie basische (Meth)acrylamide, wie z.B. Dimethylaminoethylacrylamid, Dimethylaminoethylmethacrylamid, Diethylaminoethylacrylamid, Diethylaminoethylmethacrylamid, Dimethylaminopropylacrylamid, Diethylaminopropylacrylamid, Dimethylaminopropylmethacrylamid und Diethylaminopropyl-

30 methacrylamid.

Weiterhin sind als Comonomere geeignet N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, Acrylnitril, Methacrylnitril, N-Vinylimidazol sowie substituierte N-Vinylimidazole wie z.B. N-Vinyl-2-methyl-

35 imidazol, N-Vinyl-4-methylimidazol, N-Vinyl-5-methylimidazol, N-Vinyl-2-ethylimidazol und N-Vinylimidazoline wie N-Vinylimidazolin, N-Vinyl-2-methylimidazolin und N-Vinyl-2-ethylimidazolin. N-Vinylimidazole und N-Vinylimidazoline werden außer in Form der freien Basen auch in mit Mineralsäuren oder organischen Säuren

40 neutralisierter oder in quaternisierter Form eingesetzt, wobei die Quaternisierung vorzugsweise mit Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Methylchlorid oder Benzylchlorid vorgenommen wird. In Frage kommen auch Diallyldialkylammoniumhalogenide wie z.B. Diallyldimethylammoniumchloride.

Außerdem kommen als Comonomere für die Verbindungen der Formel I Sulfogruppen enthaltende Monomere wie beispielsweise Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, ~~die Alkalimetall- oder Ammoniumsalze dieser Säuren oder Acryl-~~ säure-3-sulfopropylester in Frage. Eine weitere Modifizierung der Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisate kann dadurch erzielt werden, daß man bis zu 5 mol-% Einheiten von Monomeren mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen mit einpolymerisiert. Derartige Comonomere werden üblicherweise bei Copolymerisationen als Vernetzer verwendet. Die Mitverwendung dieser Comonomere während der Copolymerisation bewirkt eine Erhöhung der Molmassen der Copolymerisate. Geeignete Verbindungen dieser Art sind beispielsweise Methylenbisacrylamid, Ester von Acrylsäure und Methacrylsäure mit mehrwertigen Alkoholen, z.B. Glykoldiacrylat, Glycerintriacrylat, Glykoldimethacrylat, Glycerintrimethacrylat sowie mindestens zweifach mit Acrylsäure oder Methacrylsäure veresterte andere Polyole, wie Pentaerythrit und Glucose. Geeignete Vernetzer sind außerdem Divinylbenzol, Divinyldioxan, Pentaerythrittriallylether, Pentaallylsucrose, Divinyldiamin und Divinylethylenharnstoff.

Die Copolymerisate enthalten beispielsweise

- 99 bis 1 mol-%, vorzugsweise 95 bis 5 mol-% N-Vinylcarbonsäureamide der Formel I und
- 1 bis 99 mol-%, vorzugsweise 5 bis 95 mol-% andere, damit copolymerisierbare monoethylenisch ungesättigte Monomere

in einpolymerisierter Form.

Um Vinylamineinheiten enthaltende Polymerisate herzustellen, geht man vorzugsweise von Homopolymerisaten des N-Vinylformamids oder von Copolymerisaten aus, die vorzugsweise durch Copolymerisieren von

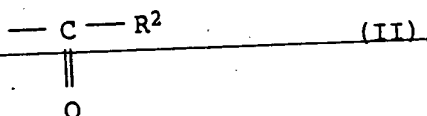
- N-Vinylformamid mit
- Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Acrylnitril, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylharnstoff, Acrylsäure, N-Vinylpyrrolidon oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkylvinylethern

und anschließende Hydrolyse der Homo- oder der Copolymerisate unter Bildung von Vinylamineinheiten aus den einpolymerisierten N-Vinylformamideinheiten erhältlich sind, wobei der Hydrolysegrad z. B. 0,1 bis 100 mol-% beträgt.

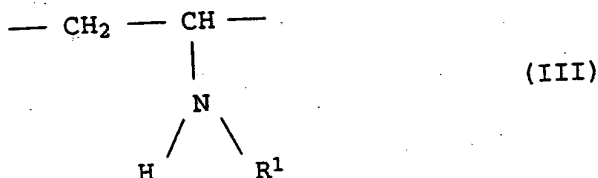
7

Die Hydrolyse der oben beschriebenen Polymerisate erfolgt nach bekannten Verfahren durch Einwirkung von Säuren, Basen oder Enzymen. Hierbei entstehen aus den einpolymerisierten Monomeren der oben angegebenen Formel I durch Abspaltung der Gruppierung

5



10 wobei R<sup>2</sup> die dafür in Formel I angegebene Bedeutung hat, Polymerisate, die Vinylamineinheiten der Formel



20 enthalten, in der R<sup>1</sup> die in Formel I angegebene Bedeutung hat.

Die Homopolymerisate der N-Vinylcarbonsäureamide der Formel I und ihre Copolymerisate können zu 0,1 bis 100, vorzugsweise 1 bis 99 mol-% hydrolysiert sein. In den meisten Fällen beträgt der Hydrolysegrad der Homo- und Copolymerisate 5 bis 95 mol-%. Der Hydrolysegrad der Homopolymerisate ist gleichbedeutend mit dem Gehalt der Polymerisate an Vinylamineinheiten. Bei Copolymerisaten, die Vinylester einpolymerisiert enthalten, kann neben der Hydrolyse der N-Vinylformamideinheiten eine Hydrolyse der Estergruppen unter Bildung von Vinylalkoholeinheiten eintreten. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn man die Hydrolyse der Copolymerisate in Gegenwart von Natronlauge durchführt. Einpolymerisiertes Acrylnitril wird ebenfalls bei der Hydrolyse chemisch verändert. Hierbei entstehen beispielsweise Amidgruppen oder Carboxylgruppen. Die Vinylamineinheiten enthaltenden Homo- und Copolymeren können gegebenenfalls bis zu 20 mol-% an Amidineinheiten enthalten, die z.B. durch Reaktion von Ameisensäure mit zwei benachbarten Aminogruppen oder durch intramolekulare Reaktion einer Aminogruppe mit einer benachbarten Amidgruppe z.B. von einpolymerisiertem N-Vinylformamid entsteht. Die Molmassen der Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisate betragen z.B. 1000 bis 10 Millionen, vorzugsweise 10 000 bis 5 Millionen (bestimmt durch Lichtstreuung). Dieser Molmassenbereich entspricht beispielsweise K-Werten von 5 bis 300, vorzugsweise 10 bis 250 (bestimmt nach H. Fikentscher in 5 %iger wäßriger Kochsalzlösung bei 25°C und einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-%).

Die Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren werden vorzugsweise in salzfreier Form eingesetzt. Salzfreie wäßrige Lösungen von Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisaten können beispielsweise aus den oben beschriebenen salzhaltigen Polymerlösungen mit

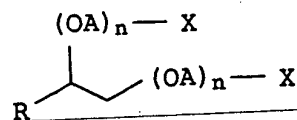
5 Hilfe einer Dialyse oder Ultrafiltration an geeigneten Membranen bei Trenngrenzen von beispielsweise 1000 bis 500 000 Dalton, vorzugsweise 10 000 bis 300 000 Dalton hergestellt werden. Auch

die unten beschriebenen wäßrigen Lösungen von Amino- und/oder Ammoniumgruppen enthaltenden anderen Polymeren können mit Hilfe  
10 einer Dialyse oder Ultrafiltration in salzfreier Form gewonnen werden. Bei der Ultrafiltration in salzfreier Form gewonnenen Trenngrenzen erreicht man außer einer Abtrennung von Salzen, die beispielsweise bei der Hydrolyse von N-Vinylformamideinheiten enthaltenden Polymerisaten mit Säuren oder Basen entstehen, auch  
15 eine Fraktionierung der Polymeren, so daß man Polymere mit engerer Molmassenverteilung  $M_w/M_n$  erhält. Die bei der Ultrafiltration als Retentat anfallenden Fraktionen an enger verteilten Polymeren ergeben bei der Umsetzung mit der Verbindungen der Gruppe (b) Umsetzungsprodukte, die meistens eine höhere Wirksamkeit haben als Umsetzungsprodukte, die bei der Reaktion von nicht fraktionierten Polymeren gleicher Zusammensetzung mit solchen Verbindungen entstehen.

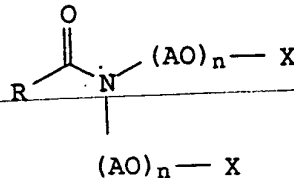
Die NH-Gruppen enthaltenden Verbindungen (a), die bevorzugt zur  
25 Herstellung der modifizierten kationischen Polymeren eingesetzt werden, sind Polyalkylenpolyamine, Polyamidoamine, mit Ethylenimin gepfropfte Polyamidoamine und Vinylamineinheiten enthaltende Polymere. Die Molmassen der NH-Gruppen enthaltenen Verbindungen (a) betragen vorzugsweise mindestens 1000 g/mol.

30 Die Verbindungen der Gruppe (a) werden mit Verbindungen (b) umgesetzt, die gegenüber NH-Gruppen mindestens bifunktionell sind, wenigstens einen mindestens 8 C-Atome aufweisende Alkyl- oder Alkenylrest und als funktionelle Gruppe eine Halogenhydrin-, Epoxid-, Carboxyl-, Chloroformiat- oder Isocyanatgruppe oder ein Halogenatom enthalten. Bevorzugt in Betracht kommende Verbindungen der Gruppe (b) können beispielsweise mit Hilfe der folgenden Formeln charakterisiert werden:

9



oder



5

(AO)<sub>n</sub> - X

(IV)

(V)

10 worin jeweils R = C<sub>8</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkyl oder Alkenylrest, A = C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylengruppe, n = 0 - 50 und X = Halogenhydrin-, Epoxid-, Carboxyl-, Chloroformiat- oder Isocyanatgruppe oder ein Halogenatom bedeuten.

15 Die Verbindungen der Formel IV sind ausgehend von α-Olefindiolen zugänglich, die gegebenenfalls alkoxyliert und anschließend mit einer funktionellen Gruppe versehen werden. So setzt man beispielsweise langkettige α-Olefindiole mit vorzugsweise 5 bis 20 Mol Ethylenoxyd um und führt in das Reaktionsprodukt durch Um-

20 setzung mit Epichlorhydrin eine Halogenhydrin-Gruppe ein. Pro OH-Gruppe verwendet man beispielsweise 0,5 bis 2,5, vorzugsweise 0,9 bis 1,2 Mol Epichlorhydrin. Die Halogenhydringruppen der Formel IV können durch Behandlung mit beispielsweise wäßrigen Basen in Epoxidgruppen überführt werden.

25

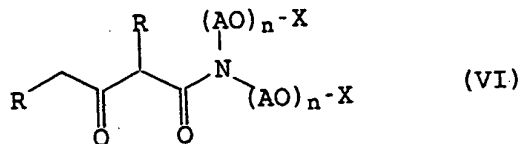
Zu den Verbindungen der Formel V gelangt man beispielsweise dadurch, daß man Fettsäuren mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen im Molekül mit beispielsweise Diethanolamin unter Amidbildung umsetzt und die dabei entstehenden Fettsäureamide gegebenenfalls

30 alkoxyliert und danach eine funktionelle Gruppe einführt. Dies kann beispielsweise am einfachsten dadurch geschehen, daß man die Fettsäureamid bzw. die alkoxylierten Fettsäureamide mit Epichlorhydrin umsetzt. Dadurch erhält man Verbindungen des Typs der Formel V in der X eine Halogenhydringruppe bedeutet. Durch

35 Behandlung mit wäßrigen Basen entstehen aus den Halogenhydrin-gruppen Epoxidgruppen.

Weitere Verbindungen der Gruppe (b) können beispielsweise mit Hilfe der Formel

40



(VI)

45

10

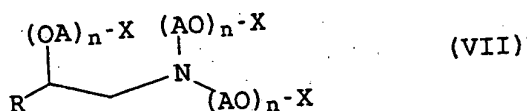
charakterisiert werden, in der  $R = C_8$ - bis  $C_{30}$ -Alkyl oder Alkenyl,  $A = C_2$ - bis  $C_4$ -Alkylen,  $n = 0$  bis 50 und  $X =$  Halogenhydrin-, vorzugsweise Chlorhydrin-, Epoxid-, Carboxyl-, Chloroformiat- oder Isocyanatgruppe oder ein Halogenatom, vorzugsweise ein Chloratom, 5 bedeuten.

Verbindungen der Formel VI erhält man beispielsweise durch Reaktion von Diethanolamin mit einem Alkyldiketen wie Stearyldiketen oder Oleyldiketen, gegebenenfalls Alkoxylierung mit Ethylenoxid, 10 Propylenoxid und/oder Butyloxid und anschließende Einführung von Chlorhydringruppen durch Umsetzung mit Epichlorhydrin.

Aus den Verbindungen der Formel VI können, sofern  $X$  für eine Halogenhydringruppe steht, durch Behandlung mit Basen die entsprechenden Epoxide hergestellt werden. 15

Als Verbindungen der Gruppe (b) kommen außerdem Verbindungen der Formel

20



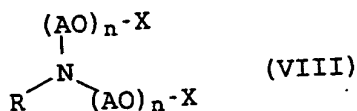
25

in Betracht, in der  $R = C_8$ - bis  $C_{30}$ -Alkyl oder Alkenyl,  
 $A = C_2$ - bis  $C_4$ -Alkylen,  
 $n = 0-50$  und  
 $X =$  Halogenhydrin-, Epoxid-, Carboxyl-, Chloroformiat- oder Isocyanatgruppe oder ein Halogenatom.

30

Verbindungen der Formel VII erhält man z.B. aus einem langkettigen  $\alpha$ -Olefinepoxid (Epoxid mit 10 bis 32 C-Atomen) durch Umsetzung mit Diethanolamin im Molverhältnis 1:3, gegebenenfalls Alkoxylierung mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid 35 und Reaktion mit Epichlorhydrin.

Andere Verbindungen (b) sind beispielsweise dadurch herstellbar, daß man  $C_8$ - bis  $C_{30}$ -Alkylamine alkoxyliert und die so erhältlichen Produkte mit Epichlorhydrin umsetzt. Solche Verbindungen haben 40 die Formel



45

11

in der R= C<sub>8</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkyl oder Alkenyl,

A= C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylen,

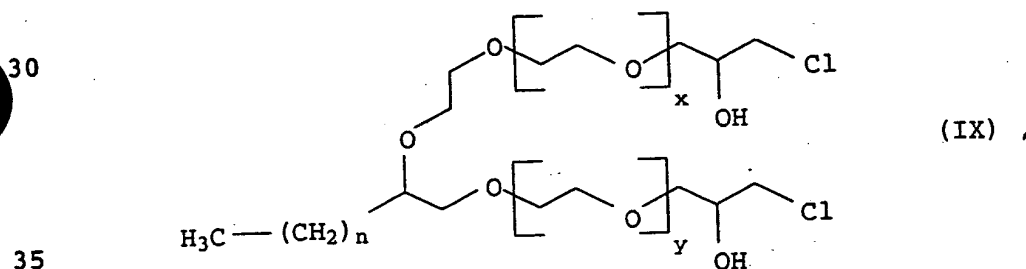
n= 0-50 und

X= Halogenhydrin-, Epoxid-, Carboxyl-, Chloroformiat-

5 oder Isocyanatgruppe oder ein Halogenatom.

Die Alkoxylierung kann mit Ethylenoxid, Propylenoxid oder mit Butylenoxiden durchgeführt werden. Vorzugsweise verwendet man Ethylenoxid. Die Ethoxylierung der langkettigen (C<sub>10</sub>- bis C<sub>32</sub>) 10 α-Olefindiole, der Fettamine oder der langkettigen Carbonsäureamide erfolgt in an sich bekannter Weise in Gegenwart der üblichen Katalysatoren wie Basen, z.B. Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumhydroxiden, sowie von Carbonaten oder Alkoholaten von Alkalimetallen oder Erdalkalimetallen. Die Alkoxy- 15 lierung erfolgt beispielsweise im Druckautoklaven bei Temperaturen von 60 bis 230°C und Drücken von beispielsweise 1 bis 10 bar. Nach der Reaktion wird das Umsetzungsprodukt mit Säure neutralisiert, gegebenenfalls durch Filtration über eine Druck- nutsche, einen Plattenfilter oder eine Glasfritte vom neutrali- 20 sierten Katalysator abgetrennt.

Die Anlagerung von Epichlorhydrin an die OH-Gruppen der Ausgangs- verbindungen erfolgt vorzugsweise in Gegenwart von Lewis-Säuren bei Temperaturen von 50 bis 150°C. Verfahren dieser Art sind 25 bekannt, vgl. DE-B 2434816. Besonders bevorzugt in Betracht kommende Verbindungen (b) sind von α-Olefindiolen abgeleitete Verbindungen der Formel



in der n = 5 - 27; x, y = 0 - 40 bedeuten.

40 Die erfindungsgemäßen Verbindungen werden durch Umsetzung mindestens einer

(a) wasserlöslichen NH-Gruppen enthaltenden polymeren Verbindung mit

45



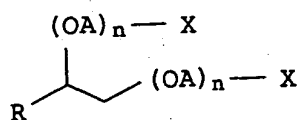
- (b) gegenüber NH-Gruppen mindestens bifunktionelle Verbindungen, die wenigstens einen mindestens 8 C-Atom aufweisenden Alkyl- oder Alkylrest und als funktionelle Gruppe eine Halogenhydrin-, Epoxid-, Carboxyl-, Chloroformiat- oder Isocyanatgruppe oder ein Halogenatom haben hergestellt.

Die Umsetzung der Verbindungen (a) und (b) wird vorzugsweise in wäßriger Lösung bei Temperaturen von 20 bis 100°C unter Bildung wäßriger Lösungen oder Dispersionen durchgeführt. Das Gewichtsverhältnis der Verbindungen (a) zu den Verbindungen (b) kann in einem weitem Bereich variiert werden und liegt beispielsweise in dem Bereich von 15.000 : 1 bis 1 : 1, vorzugsweise 500 : 1 bis 10 : 1. Die Mengenverhältnisse der Komponenten (a) und (b) werden so gewählt, daß wasserlösliche bzw. selbst emulgierende Polymere entstehen. Gemäß der bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man

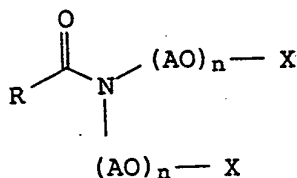
- a) NH-Gruppen enthaltende Verbindungen ausgewählt aus der Gruppe der Polyalkylenpolyamine, Polyamidoamine, mit Ethylenimin gepfropften Polyamidoamine und Vinylamineinheiten enthaltenden Polymeren mit

(b) mindestens einer Verbindung der Formel

25



oder



30

(IV)

(V)

um, in der R = C<sub>8</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkyl oder Alkenylrest, A = C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkylengruppe, n = 0 - 50 und X = Halogenhydrin-, Epoxid-, Carboxyl-, Chloroformiat- oder Isocyanatgruppe oder ein Halogenatom bedeuten. Der Substituent X in den Formeln IV und V bedeutet vorzugsweise eine Epichlorhydringruppe oder die daraus durch Behandlung mit Basen erhältliche Epoxidgruppe.

40

Die modifizierten kationischen Polymeren, die durch Umsetzung der Verbindungen der Gruppen (a) und (b) erhältlich sind, werden als Fixiermittel für Störstoffe enthaltende Papierstoffe bei der Papierherstellung verwendet. Der Begriff Papierherstellung umfaßt die Herstellung von Papier, Pappe und Karton durch Entwässerung eines Papierstoffs. Bei der Papierherstellung sind sogenannte Stickies häufig die Ursache für Produktionsstörungen. Bei den

Stickies handelt es sich um klebende Verunreinigungen, die beispielsweise bei der Wiederaufbereitung von Altpapier mit den zurückgeführten Fasern in den Papierherstellungsprozess gelangen.

Solche Verunreinigungen führen zu Ablagerungen an Sieben, Filzen, 5 Walzen und anderen bewegten Teilen von Papiermaschinen. Da die Wasserkreisläufe in den Papierfabriken immer stärker eingeengt werden, reichern sich im zurückgeführten Wasser anionische Verbindungen an, die die Wirksamkeit kationischer polymerer Prozeßchemikalien bei der Entwässerung von Papierstoff und die Re- 10 tention von Füll- und Faserstoffen stark beeinträchtigen. Um solche Störstoffe enthaltende Papierstoffe zu verarbeiten, verwendet man in der Praxis Fixiermittel. In Abwesenheit von Fixiermitteln bilden sich in der Papierbahn beispielsweise Fehlstellen, meist in Form von dünnen Stellen bis hin zu Löchern, wodurch einerseits 15 die Qualität des produzierten Papiers negativ beeinflusst und andererseits Abrisse der Papierbahn in der Papiermaschine verursacht werden können.

Die oben beschriebenen modifizierten kationischen Polymeren sind 20 wirksame Fixiermittel für Störstoffe. Die Fixiermittel können bei der Verarbeitung sämtlicher Faserqualitäten verwendet werden. Für die Herstellung des Papierstoffs wird in der Praxis Wasser verwendet, das zumindest teilweise oder vollständig von der Papiermaschine zurückgeführt wird. Es handelt sich hierbei entweder 25 um geklärtes oder ungeklärtes Siebwasser sowie um Mischungen solcher Wasserqualitäten. Das zurückgeführte Wasser enthält ebenso wie aufbereitetes Altpapier - mehr oder weniger größere Mengen an Störstoffen. Als Störstoff- und Sticky-Quellen kommen neben Harzen und Ligninbestandteilen, die bei der Faserherstellung 30 durch Kochen und mechanische Aufbereitung von Holz entstehen, hauptsächlich Dispersionen, natürliche kolloidale Systeme wie Stärke, Kaseine und Dextrine sowie Schmelzkleber, sogenannte Hot melts in Frage. Hierbei kann es sich beispielsweise um Restbestandteile an Chemikalien und Druckfarben aus dem Deinking-Pro- 35 zeß sowie um Bindemittel aus Papierstreichfarben handeln.

Im einzelnen handelt es sich um Harze, Ligninreste, Klebstoffe aus Rückenleimung, aus Haftetiketten und Briefumschlägen sowie um Bindemittel aus Streich- und Druckfarben. Sticky-Teilchen oder 40 white pitch treten je nach eingebrachter Recycling-Ware als unterschiedliche große Teilchen bzw. grob- bis feindispers und in unterschiedlicher Menge auf und werden oft nur ungenügend durch Flotationssysteme oder maschinentechnische Stoffaufbereitungs- und Sortiersysteme aus dem Stoffgemisch entfernt.

Der Gehalt des Papierstoffs an solchen Störstoffen kann beispielsweise mit dem Summenparameter chemischer Sauerstoffbedarf (CSB-Wert) charakterisiert werden. Die CSB-Werte solcher Papierstoffe betragen 300 bis 40.000, vorzugsweise 1000 bis

5 30.000 mg Sauerstoff/kg der wäßrigen Phase des Papierstoffs.

Diese Mengen an Störstoffen führen zu einer starken Beeinträchtigung der Wirksamkeit üblicher kationischer Entwässerungs- und Retentionsmittel, solange sie in Abwesenheit von Fixiermitteln bei der Papierherstellung eingesetzt werden.

10

Als Faserstoffe zur Herstellung der Pulpen kommen sämtliche dafür gebräuchliche Qualitäten in Betracht, z.B. Holzstoff, gebleichter und ungebleichter Zellstoff sowie Papierstoffe aus allen Einjahrespflanzen. Zu Holzstoff gehören beispielsweise Holzschliff,

15

thermomechanischer Stoff (TMP), chemo-thermomechanischer Stoff (CTMP), Druckschliff, Halbzellstoff, Hochausbeute-Zellstoff und Refiner Mechanical Pulp (RMP). Als Zellstoffe kommen beispielsweise Sulfat-, Sulfit- und Natronzellstoffe in Betracht. Vorzugsweise verwendet man die ungebleichten Zellstoffe, die auch als

20

ungebleichter Kraftzellstoff bezeichnet werden. Geeignete Einjahrespflanzen zur Herstellung von Papierstoffen sind beispielsweise Reis, Weizen, Zuckerrohr und Kenaf. Zur Herstellung der Pulpen wird auch Altpapier sowie sogenannter gestrichener Ausschuß, welcher mehr oder weniger große Mengen an Bindemittel für

25

Streich- und Druckfarben sowie Stärke, Kleber von Haftetiketten und Briefumschlägen, Dispersionsreste aus der Papierveredelung sowie Klebstoffe aus Rückenleimung und sogenannten hot melts enthält, verwendet, entweder allein oder in Mischung mit anderen Faserstoffen. Pulpen der oben beschriebenen Art enthalten mehr

30

oder weniger große Mengen an Störstoffen, die, wie bereits erläutert, mit Hilfe des CSB-Wertes erfaßt werden können oder auch mit Hilfe des sogenannten kationischen Bedarfs. Unter kationischem Bedarf wird diejenige Menge eines kationischen Polymeren verstanden, die notwendig ist, um eine definierte Menge des

35

Siebwassers zum isoelektrischen Punkt zu bringen. Da der kationische Bedarf sehr stark von der Zusammensetzung des jeweils für die Bestimmung verwendeten kationischen Retentionsmittels verantwortlich ist, wurde zur Standardisierung ein gemäß Beispiel 3 der DE-C 2434816 erhaltenes Polyamidoamin aus Adipinsäure und

40

Diethylentriamin eingesetzt, das mit Ethylenimin gepfropft und mit Polyethylenglykoldichlorhydrinether vernetzt war. Die Störstoffe enthaltenden Pulpen haben CSB-Werte in dem oben angegebenen Bereich und weisen, z.B. einen kationischen Bedarf von mehr als 50 mg Polymer l/l Siebwasser auf.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden modifizierten kationischen Polymeren führen beim Einsatz von Störstoffe enthaltenden Papierstoffen zu einer deutlichen Reduzierung der Störstofffrachten bestehend aus Herzen, Stiekies, white pitch sowie sonstigen

- 5 anionischen Störstoffen wie Huminsäuren, Holzextrakten, Lignin- und Ligninsulfatresten. Dies äußert sich je nach Störstoffart, beispielsweise in einer geringeren Trübung des Filtratwassers, einem reduzierten CSB-Wert sowie weniger Fehlstellen im Papier, einer geringeren Abrißhäufigkeit der Papierbahn, verkürzten
- 10 Stillstands- und Reinigungszeiten und weniger Ablagerung an beweglichen Maschinenteilen. Die Fixiermittel tragen damit zu einer Steigerung der Produktivität von Papier- und Kartonmaschinen bei. In vielen Fällen unterstützen die erfindungsgemäß zu verwendenden modifizierten kationischen Polymeren zusätzlich die Retention und
- 15 Entwässerung und verbessern somit signifikant die Runnability der Maschinen im Papierherstellprozeß. Die modifizierten kationischen Polymeren werden beispielsweise in Mengen 0,01 bis 2, vorzugsweise 0,02 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff, bei der Papierherstellung eingesetzt.

20

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Fixiermittel können gegebenenfalls mit weiteren üblichen Prozeßchemikalien für die Papierherstellung verwendet werden. Solche Prozeßchemikalien sind beispielsweise Retentionsmittel. Hierbei handelt es sich

- 25 beispielsweise um Polyethylenimine, Polyamine mit Molmassen von mehr als 50.000, gegebenenfalls mit Ethylenimin gepfropften Polyamide, Polyetheramine, Polyvinylimidazole, Polyvinylpyrrolidine, Polyvinylimidazoline, Polydialkyldiaminoalkylvinylether, Polydialkylaminoalkyl(meth)acrylate in protonierter oder quater-
- 30 nierter Form. Weitere geeignete Retentionsmittel sind beispielsweise Polydiallyldialkylammoniumhalogenide, insbesondere Polydiallyldimethylammoniumchlorid. Besonders bevorzugte Retentionsmittel sind die in der DE-C-2434816 beschriebenen vernetzten Polyamidoamine, die durch Kondensation von Dicarbonsäuren wie
- 35 Adipinsäure mit Polyalkylenpolyaminen wie Diethylentriamin, Pfropfen der Polyamidoamine mit Ethylenimin und Umsetzung der mit Ethylenimin gepfropften Produkte mit Dichlorhydrinethern von Polyalkylenglycolen erhältlich sind. Andere handelsübliche Retentionsmittel sind beispielsweise Copolymerisate aus Acrylamid oder
- 40 Methacrylamid und Dialkylaminoalkylacrylaten oder Dialkylaminoalkylmethacrylaten, z.B. Copolymerisate aus Acrylamid und N,N-Dimethylaminoethylacrylat oder Copolymerisate aus Acrylamid und N,N-Diethylaminoethylacrylat. Die basischen Acrylate werden vorzugsweise in mit Säure neutralisierter oder in quaternierter
- 45 Form eingesetzt. Die Quaternierung kann beispielsweise mit Methylchlorid, Dimethylsulfat oder Benzylchlorid vorgenommen werden. Die kationischen Retentionsmittel haben beispielsweise

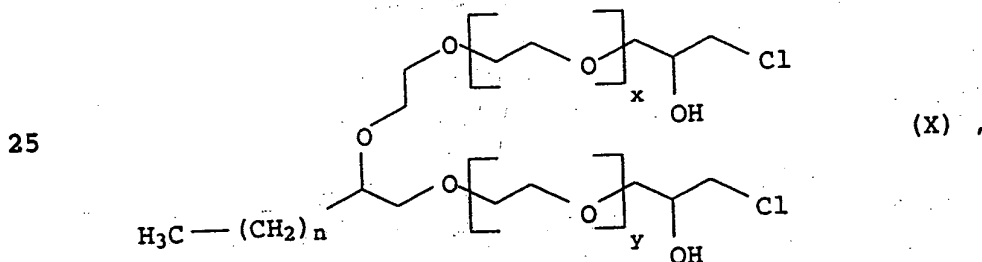
## 16

K-Werte nach Fikentscher (bestimmt in 5 %iger wäßriger Kochsalzlösung bei einer Polymerkonzentration von 0,5 Gew.-% und einer Temperatur von 25°C) von mindestens 140. Die Retentionsmittel werden üblicherweise in Mengen von 0,02 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf 5 trockenen Faserstoff, bei der Papierherstellung eingesetzt.

Die K-Werte wurden nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Band 13, 58 - 64 und 71 - 74, (1932) in 5 %iger wäßriger Kochsalzlösung bei einer Polymerkonzentration von 0,5 % und einer Temperatur von 25°C bestimmt.

## Beispiel 1

In einem 2 l fassenden Vierhalskolben, der mit einem Rührer, Rückflußkühler und Innenthermometer ausgestattet war, legte man 860 g einer 25 %igen wäßrigen Polyethylenimin-Lösung vor. Das Polyethylenimin hatte ein mittleres Molekulargewicht  $M_w$  von 750.000 g/mol. Die wäßrige Polymerlösung wurde unter kräftigem Rühren auf eine Temperatur von 60°C erwärmt und bei dieser Temperatur mit 7,03 g der Verbindung der Formel



30 in der  $n = 17 - 21$ ,  $x = 9$  und  $y = 10$  war, versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 2 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Man erhielt eine leicht gelbe, trübe Lösung mit einer Viskosität von 460 mPas (gemessen in einem Brookfield-Viskosimeter, Spindel 2, 23°C).

## Beispiel 2

In einem 1 l fassenden Vierhalskolben, der mit Rührer, Rückflußkühler und einem Thermometer ausgestattet war, legte man 190 g einer 13,5 %igen wäßrigen Polyvinylformamidlösung vor. Das Polyvinylformamid hatte einen K-Wert von 89 ( $MW = 250.000$  g/mol). Die Polymerlösung wurde gerührt und auf eine Temperatur von 80°C erwärmt. Innerhalb von 10 Minuten fügte man 10 g einer 50 %igen wäßrigen Natronlauge (125 mmol) hinzu und rührte das Reaktionsgemisch danach noch 2 Stunden bei 80°C. Man erhielt 200 g einer wäßrigen Polymerlösung mit einem Polymergehalt von 11,8 %. Das

17

Polymer enthielt 67 mol-% Vinylformamid- und 33 mol-% Vinylamineinheiten. Die Polymerlösung wurde auf eine Temperatur von 60°C abgekühlt und bei dieser Temperatur mit 0,054 g der in Beispiel 1 beschriebenen Verbindung der Formel X versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 2 Stunden bei einer Temperatur von 60°C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Man erhielt eine leicht trübe Lösung.

## Beispiel 3

10

In einem 1 l fassenden Vierhalskolben, der mit Rührer, Rückflußkühler und Innenthermometer ausgestattet war, legte man 500 g einer 9,6 %igen wäßrigen Lösung eines modifizierten Polyethylenimins vor, das gemäß Beispiel 3 der DE-C-2434816 durch Pfropfen eines Polyamidoamins aus Adipinsäure und Polyalkylenpolyamin mit Ethylenimin und anschließender Vernetzung mit Polyethylenglykoldichlorhydrinether hergestellt und einer Ultrafiltration unterworfen worden war, wobei der hochmolekulare Anteil (mehr als 500 kD) isoliert wurde. Das modifizierte Polyethylenimin wurde unter Rühren auf eine Temperatur von 60°C erwärmt und bei dieser Temperatur mit 0,530 g der in Beispiel 1 beschriebenen Verbindung der Formel X versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 2 Stunden bei 60°C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Man erhielt eine schwach gelbe, leicht trübe Lösung mit einer Viskosität von 112 mPas (Brookfield-Viskosimeter, Spindel Nr. 1, 23°C).

## Vergleichsbeispiel 1 (Beispiel 1 der US-A-5536370)

In einem Kolben, der mit Rührer, Thermometer und einer Einrichtung zum Arbeiten unter Stickstoff ausgerüstet war, wurden 799 g eines wasserfreien Polyethylenimins mit einem mittleren Molekulargewicht MW von 25.000 g/mol vorgelegt, einem Stickstoffstrom auf 140°C erhitzt und innerhalb von 30 Minuten mit 69 g Propionsäure versetzt. Die Temperatur wurde dann auf 180°C erhöht und das Reaktionswasser kontinuierlich über einen Zeitraum von 5 Stunden abdestilliert. 200 g des so erhaltenen Polymers wurden anschließend mit 700 ml Wasser verdünnt und auf 70°C erhitzt. Im Verlauf von 3 Stunden fügte man portionsweise 36,5 ml einer 21 %igen wäßrigen Lösung eines  $\alpha,\omega$ -Bischlorhydrins eines Polyethylenglykols vom Molekulargewicht 400 g/mol zu. Das Reaktionsgemisch wurde danach noch 1 Stunde bei 70°C gerührt und dann mit 85 g einer 85 %igen Ameisensäure auf pH 8 eingestellt. Man erhielt 1018 g einer 20,7 %igen Polymerlösung mit einer Viskosität von 884 mPas (Brookfield-Viskosimeter, Spindel Nr. 2, 20°C).

## Beispiel 4

Zu einer wäßrigen Faseraufschlammung aus TMP (thermomechanische Pulpe) mit einer Stoffkonzentration von 0,8 % gab man 0,16 g/l einer wäßrigen Dispersion von verfilmten und wiederaufgeschlagenen Latexteilchen als Sticky-Störstoff zu. Bei dem Latex handelte es sich um eine Acrylat-Copolymer-Dispersion. Zu Proben dieses Papierstoffs gab man jeweils die gleiche Menge (0,05 %, bezogen auf TMP) des in Tabelle 1 jeweils angegebenen Polymers zu und bildete auf einem Rapid-Köthen-Blattbildner nach dem Durchmischen Papierblätter. Das Filtrat wurde mit Hilfe einer laseroptischen Methode auf den Gehalt an Partikeln geprüft, vgl. Nordic Pulp & Paper Research Journal, No. 1, 1994, 9 Seiten 26 - 30 und 36). Von entscheidender Bedeutung für die Wirksamkeit des Fixiermittels ist dabei das relative Gesamtvolumen der nicht fixierten Stickies bei einer Zugabemenge an Fixiermittel von 0,05 % Polymer, weil diese Menge etwa den im Papierproduktionsprozeß eingesetzten Mengen entspricht. Je kleiner dieser Wert ist, um so wirksamer ist das Fixiermittel.

20

Tabelle 1

| Polymerprobe gemäß   | Nicht fixiertes Stickyvolumen im Filtrat [%] |
|----------------------|--|
| Beispiel 1           | 12   |
| Beispiel 2           | 9  |
| Beispiel 3           | 29   |
| Vergleichsbeispiel 1 | 38   |

30

## Beispiel 5

Das Beispiel 4 wurde mit der Ausnahme wiederholt, daß man Latexteilchen auf Basis eines Styrol-Butadien-Copolymerisats als Störstoff zu TMP in einer Menge von 0,16 g/l zugab. Als Fixiermittel wurden die in Tabelle 2 angegebenen Polymeren eingesetzt. Nach Zugabe der Polymeren wurde der Faserstoff durchmischt und auf einem Rapid-Köthen-Blattbildner entwässert. Das Filtrat wurde anschließend auf den Gehalt an Sticky-Teilchen untersucht. In der Tabelle 2 ist das relative Volumen an nicht fixierten Sticky-Teilchen angegeben.

Tabelle 2

| 5 | Polymerprobe gemäß      | Nicht fixiertes Stickyvolumen im Filtrat [%] |
|---|-------------------------|--|
|   | Beispiel 1              | 24   |
|   | Beispiel 2              | 16   |
|   | Beispiel 3              | 25   |
|   | Vergleichsbeispiel<br>1 | 44   |

10

15

20

25

30

35

40

45



Modifizierte kationische Polymere, Verfahren zu ihrer Herstellung  
und ihre Verwendung bei der Papierherstellung

5 Zusammenfassung

Modifizierte kationische Polymere, die erhältlich sind durch Um-  
setzung von

10 (a) wasserlöslichen, NH-Gruppen enthaltenden polymeren  
Verbindungen mit

15 (b) gegenüber NH-Gruppen mindestens bifunktionellen Verbindungen,  
die wenigstens einen mindestens 8 C-Atome aufweisenden Alkyl-  
oder Alkenylrest und als funktionelle Gruppe eine Halogenhy-  
drin-, Epoxid-, Carboxyl-, Chloroformiat- oder Isocyanat-  
gruppe oder ein Halogenatom enthalten,

Verfahren zur Herstellung der Polymeren durch Umsetzung der  
20 Verbindungen der Gruppen (a) und (b) sowie die Verwendung der  
modifizierten kationischen Polymeren als Fixiermittel für Stör-  
stoffe enthaltende Papierstoffe bei der Papierherstellung.

25

30

35

40

45